

## Sprühpolymerisationsverfahren

IAP20 Recd. 16 MAR 13 FEB 2006

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Sprühpolymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomere.

Vernetzte, wasserquellbare Polymere, die auch als Hydrogele oder als Superabsorber bezeichnet werden, können ein Vielfaches ihres Eigengewichts an wässrigen Flüssigkeiten absorbieren. Sie werden in großem Umfang in Hygieneartikeln, wie Windeln, Damenbinden und dergleichen eingesetzt. Sie enthalten einpolymerisierte Einheiten wasserlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Carbonsäuren, Amide und dergleichen. Durch Einbau von Vernetzungsstellen im Polymer werden wasserunlösliche Polymere erhalten. Der Vernetzungsgrad bestimmt nicht nur die Wasserlöslichkeit der Polymere, sondern auch deren Absorptionskapazität.

Ein weiteres Kriterium wasserquellbarer Polymere ist ihr extrahierbarer Anteil. Beim Kontakt der wasserquellbaren Polymerivate mit Körperflüssigkeiten werden die extrahierbaren Anteile ausgewaschen, was die Absorptionskapazität verschlechtert.

20 In der Patentanmeldung EP-A-0 348 180 wird ein Verfahren zur Sprühpolymerisation von wasserabsorbierenden Harzen beschrieben. Dazu wird eine wässrige Lösung aus teilneutralisierter Acrylsäure, Vernetzer und Initiator in einen Gasstrom verdüst und polymerisiert. Die Anmeldung lehrt, dass die relative Feuchte in dem Gasstrom mindestens 30% betragen muss. Bei niedrigeren relativen Feuchten verdampft das in den Tropfen enthaltende Wasser zu schnell und in den Tropfen scheidet sich Monomer ab, das nicht mehr polymerisieren kann, der Monomerumsatz bleibt unvollständig. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Notwendigkeit der Produktabtrennung in einem gut isolierten oder begleitbeheizten Behälter (ansonsten kondensiert Wasserdampf auf 30 dem Produkt).

US 5,269,980 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikeln. Dabei werden Aerosole aus Polymerlösungen, Lösungen vorpolymerisierter Monomere oder Monomerlösungen erzeugt und diese Aerosolteilchen bei Temperaturen oberhalb 35 150°C getrocknet bzw. polymerisiert. Polymerisierte Aerosolteilchen sind für eine Anwendung als wasserabsorbierendes Harz zu klein.

Gemäß der Patentanmeldung WO 96/40427 wird die Sprühpolymerisation in der Weise durchgeführt, dass Monomerlösungen in eine geheizte, im wesentlichen statische Atmosphäre verdüst werden. Bei reduziertem Druck ist der Wassergehalt in den hergestellten Polymerkugeln deutlich verringert, die Polymerteilchen weisen aber eine rauhe Oberfläche auf. Bei erhöhtem Druck werden glatte Polymerkugeln erhalten.

BEST AVAILABLE COPY

Der gewünschte niedrige Restwassergehalt sollte ohne weitere Arbeitsschritte, beispielsweise Trocknung, erreicht werden. Daher wurde mit unter 30 Gew.-% ein niedriger Wassergehalt der Monomerlösungen gewählt.

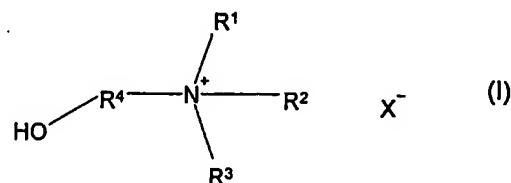
- 5 Die Patenmeldung EP-A-0 816 383 lehrt die Herstellung von hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogelen in einem Wirbelbettapparat. Die nach dem in der Anmeldung beschriebenen Verfahren erzeugten Polymerpartikel haben einen Durchmesser von 0,1 bis 2 mm und haben eine Zwiebelschalenstruktur, d.h., auf ein vorhandenes Polymerkorn wird weitere Monomerlösung aufgesprührt, die dann polymerisiert. Dadurch werden auch größerer Polymerteilchen erhalten als nach den vorgenannten Verfahren.
- 10

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde ein verbessertes Sprühpolymerisationsverfahren zur Herstellung vernetzter, wasserquellbarer Polymere zu finden.

- 15 Es wurde nun gefunden, dass durch Sprühpolymerisation einer Monomerlösung mit einem Wassergehalt von mindestens 55 Gew.-% in einer inerten Atmosphäre vernetzte, wasserquellbare Polymere erhalten werden, die hinsichtlich Absorptionsvermögen und extrahierbaren Anteilen verbesserte Eigenschaften haben.
- 20 Bevorzugt liegt der Wassergehalt bei 60 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 65 bis 90 Gew.-%, insbesondere bei 70 bis 85 Gew.-%.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Monomerlösungen enthalten beispielsweise mindestens a) ein radikalisch polymerisierbares Monomer, b) einen Vernetzer, c) einen Polymerisationsinitiator und d) Wasser.

Radikalisch polymerisierbare Monomere a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, deren Amide und Ester mit Aminoalkoholen der Formel I



- 35 in der R<sup>4</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkylen und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyll, Ethyl, oder Propyl bedeuten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Säuren, Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat,

Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate werden in Form der Salze mit starken Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder in quaternisierter Form eingesetzt. Das

- 5 Anion X<sup>-</sup> für die Verbindungen der Formel (I) ist der Säurerest der Mineralsäuren bzw. der Carbonsäuren oder Methosulfat, Ethosulfat oder Halogenid aus einem Quaternisierungsmittel.

Weitere radikalisch polymerisierbare Monomere a) sind N-Vinylpyrrolidon, Acrylamido-

- 10 dopropsulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der Vinylsulfonsäure. Die anderen Säuren können ebenfalls entweder in nicht neutralisierter Form oder in partiell bzw. bis zu 100 % neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als radikalisch polymerisierbare Monomere eignen sich auch N-

- 15 Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-n-propylimidazolin, die ebenfalls in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

- 20 Weiterhin kommen weitere monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Styrosulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren a) können allein oder in  
25 Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Säuren, Acrylamid und/oder Methacrylamid, des Weiteren Vinyl-

- 30 sulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, beispielsweise Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure. Diese Monomere können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander copolymerisiert werden.

- 35 Bevorzugte Monomere a) sind auch Mischungen der obengenannten Säuren mit deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Beispielsweise können Mischungen aus Acrylsäure und deren Alkalosalzen durch Neutralisation von Acrylsäure mit Alkalihydroxiden und/oder Alkalicarbonaten erhalten werden. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise mindestens 40%, besonders bevorzugt 60 bis 90 %. Dabei bedeutet beispielsweise bei  
40 einer Mischung aus Acrylsäure und Natriumacrylat ein Neutralisationsgrad von 50%, dass Natriumacrylat und Acrylsäure im Molverhältnis 50:50 vorliegen, und ein Neutrali-

sationsgrad von 75% bedeutet, dass Natriumacrylat und Acrylsäure im Molverhältnis 75:25 vorliegen.

- Ganz besonders bevorzugte Monomere a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, die Kaliumsalze dieser Säuren sowie Mischungen davon, beispielsweise Mischungen aus Acrylsäure und Kaliumacrylat.
- 5

Die Polymerisation der Monomere a) erfolgt in Gegenwart eines Vernetzers b) oder einer Kombination verschiedener Vernetzer.

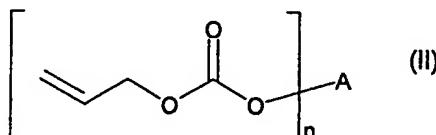
10

- Geeignete Vernetzer b) sind beispielsweise (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können. Geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanpolyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbitol. Bevorzugte Vernetzer sind Polyethylenglykoldiacrylat und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen (die als ethoxyliertes Ethylenglykol aufgefasst werden können) eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten. Weitere verwendbare Vernetzer b) sind Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat oder Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid.
- 15
- 20

- Als weitere Vernetzer b) kommen Diallylcarbonat, Allylcarbonate oder Allylether mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können, und Allylester mehrwertiger Carbonsäuren in Betracht.
- 25

Allylcarbonate mehrwertiger Alkohole entsprechen der allgemeinen Formel II

30



- worin A für den Rest eines mehrwertigen Alkohols steht, der mit bis zu 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein kann; und n für die Wertigkeit des Alkohols, beispielsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, steht. Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer derartigen Verbindung ist Ethylenglykoldi(allylcarbonat). Weiter eignen sich besonders Polyethylenglykoldi(allylcarbonate), die sich von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten.
- 35

- Als bevorzugte Beispiele für Allylether lassen sich aufführen: Polyethylenglykoldiallylether, die sich von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten; Pentaerythrittriallylether oder Trimethylolpropandiallylether. Weiterhin geeignet sind Umsetzungsprodukte von Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykolglycidylether mit 2 Mol Allyalkohol und/oder Pentaerythritoltriallylether.

Ein geeigneter Allylester einer mehrwertigen Carbonsäure ist beispielsweise Dialylphthalat.

- 10 Die Monomeren werden im Allgemeinen in höchstens 45, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 35, insbesondere 15 bis 30 gew.-%iger wässriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren c) miteinander copolymerisiert.

Als Polymerisationsinitiatoren c) können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, beispielsweise Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohexanoat, tert-Butylperisobutyrat, tert-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylpermaleat, tert-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristilperoxydicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcylohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert-Amylperneodecanoat. Weitere geeignete Polymerisationsinitiatoren c) sind wasserlösliche Azostarter, beispielsweise 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren c) werden in üblichen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

- Als Initiatoren c) kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindingen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen(II)-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Kom-

- ponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise  $1 \times 10^{-5}$  bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators kann man auch einen 5 oder mehrere wasserlösliche Azostarter verwenden.
- Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Redoxsystem, bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperroxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. In einer üblichen Ausführungsform werden diese Komponenten in den Konzentrationen  $1 \times 10^{-2}$  10 Mol-% Wasserstoffperoxid, 0,084 Mol-% Natriumperroxodisulfat und  $2,5 \times 10^{-3}$  Mol-% Ascorbinsäure bezogen auf die Monomere eingesetzt.
- Die verwendeten Monomeren sind vorzugsweise mit einem handelsüblichen Polymerisationsinhibitor stabilisiert, besonders bevorzugt mit einem Polymerationsinhibitor, der 15 nur zusammen mit Sauerstoff wirkt, beispielsweise Hydrochinonmonomethylether.
- Handelsübliche Polymerisationsinhibitoren sind Polymerisationsinhibitoren, die aus Gründen der Produktsicherheit als Lagerstabilisatoren in den jeweiligen Monomeren eingesetzt werden. Beispiele für solche Lagerstabilisatoren sind Hydrochinon, Hydro- 20 chinonmonomethylether, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon und 2,6-Di-tert.-butyl-4-.methylphenol.
- Die Reaktion wird vorzugsweise in Apparaten durchgeführt, die auch für die Sprüh-trocknung geeignet sind. Derartige Reaktoren werden beispielsweise in K. Masters, 25 Spray Drying Handbook, 5th Edition, Longman, 1991, Seiten 23 bis 66, beschrieben.
- Bevorzugt wird die Reaktion in Apparaten durchgeführt in denen die Monomerlösung in Form monodisperser Tropfen frei fallen kann. Geeignet dazu sind Apparaturen, wie beispielsweise in der Patentschrift US 5,269,980 beschrieben. 30
- Der sich beim Versprühen einstellende Tröpfchendurchmesser ist erfindungsgemäß zweckmäßig von 50 bis 1000 µm, bevorzugt von 100 bis 600 µm.
- Die Reaktion kann im Überdruck und im Unterdruck durchgeführt werden, bevorzugt ist 35 der Reaktionsdruck der sich einstellt, wenn das Abgassystem gegenüber der Atmosphäre offen ist.
- Der Reaktor wird von einem Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, durchströmt. Bevorzugt ist die Gleichstromfahrweise, das heißt, das Inertgas durchströmt den Reaktor von oben nach unten. Der Wasserdampfgehalt des Inertgases beträgt im allgemeinen bis 40 1 Vol.-%, vorzugsweise bis 0,5 Vol.-%. Die Inertgasgeschwindigkeit wird vorzugsweise

so eingestellt, dass die Strömung im Reaktor laminar ist und beträgt beispielsweise 0,02 bis 1,5 m/s, bevorzugt 0,05 bis 0,4 m/s.

- Das Inertgas wird zweckmäßigerweise vor dem Reaktor auf die Reaktionstemperatur  
5 von 90 bis 300°C, vorzugsweise 150 bis 210°C, vorgewärmt.

Das Reaktionsabgas kann beispielsweise in einem Wärmeaustauscher abgekühlt werden. Dabei kondensieren Wasser und nicht umgesetzte Acrylsäure. Danach kann das Abgas zumindest teilweise wieder aufgewärmt und als Kreisgas in den Reaktor zu-  
10 rückgeführt werden. Vorzugsweise wird das Abgas so abgekühlt, dass das abgekühlte Abgas den für die Reaktion gewünschten Anteil an Wasserdampf hat. Ein Teil des Ab-  
gases kann ausgeschleust und durch frisches Inertgas ersetzt werden.

Besonders bevorzugt ist ein Wärmeverbund, dass heißt, ein Teil der Abwärme beim  
15 Abkühlen des Abgases wird zum Aufwärmen des Kreisgases verwendet.

Die Reaktoren werden bevorzugt begleitbeheizt. Die Begleitheizung wird dabei so ein-  
gestellt, dass die Wandtemperatur mindestens 5°C oberhalb der Reaktorinnentemperatur liegt und die Kondensation an den Reaktorwänden zuverlässig vermieden wird.  
20 Das Reaktionsprodukt kann dem Reaktor in üblicher Weise entnommen werden, vor-  
zugsweise am Boden über eine Förderschnecke, und gegebenenfalls bis zur ge-  
wünschten Restfeuchte und zum gewünschten Restmonomerengehalt getrocknet wer-  
den.  
25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden wasserquellbare Polymere mit ho-  
hem Absorptionsvermögen und geringen extrahierbaren Anteilen erhalten.

**Beispiele:**

- 30 Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile. Das ge-  
trocknete Hydrogel wurde mit folgenden von der European Disposables and Nonwo-  
vons Association (Edana) standardisierten Testmethoden untersucht:  
35 Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity):

Edana recommended test methods no. 441.2-02

**Extrahierbare Anteile (Extractables):**

- 40 Edana recommended test methods no. 470.2-02

## Beispiele 1 bis 8

Eine wässrige Monomerlösung, bestehend aus teilneutralisierter Acrylsäure und Methylenbisdiacrylamid (Vernetzer) wurde unmittelbar vor dem Reaktor mit einer

- 5 1,0 gew.-%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis-2-amidinopropandihydrochlorid (Initiator) vermischt.

Die Vernetzermenge betrug 0,3 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Monomer. Die Initiatormenge betrug 0,11 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Monomerlösung. Der

- 10 Neutralisationsgrad der eingesetzten Acrylsäure betrug 75 Mol-%.

Als Reaktor wurde ein senkrecht aufgehängtes Edelstahlrohr mit einer Länge von 2.600 mm und einem Durchmesser von 164 mm eingesetzt. Die Temperatur konnte über drei unabhängige Heizkreise eingestellt werden. In das Edelstahlrohr war von

- 15 oben ein Glasrohr mit einem Durchmesser von 102 mm eingesteckt. Auf das Glasrohr war ein modifizierter Schwingblenden-Aerosolgenerator SBG-2000 der Fa. Palas GmbH aus Karlsruhe aufgesetzt. Die Schwingblendenöffnung hatte einen Durchmesser von 75 µm. Über den Schwingblenden-Aerosolgenerator wurden 0,4 l/min Stickstoff und 1,0 ml/min Monomerlösung in den Reaktor dosiert. Zusätzlich wurden 10 l/min auf

- 20 Reaktionstemperatur vorgewärmerter Stickstoff in den Zwischenraum zwischen Edelstahlrohr und Glasrohr dosiert. Der Zwischenraum war mit Raschigringen gefüllt und für den Stickstoff nach unten offen. Die Raschigringe dienten als Strömungsbegradiger.

Das Produkt wurde unten am Reaktor aufgefangen, getrocknet (1h bei 125°C) und

- 25 analysiert. Angegeben sind die relativen Werte bezogen auf das Vergleichsbeispiel.

Tab. 1: Sprühpolymerisation von Natrium/Kalium-acrylat

Bsp.	Wassergehalt der Monomerlösung [Gew.-%]	Na-/K-acrylat	Temp. [°C]	rel. CRC	rel. Extrahierbare Anteile
1*	50,0	K-acrylat	154	1,00	1,00
2	60,0	K-acrylat	154	1,13	0,78
3	70,0	K-acrylat	157	1,65	0,32
4	58,9	Na-acrylat	153	1,03	1,11
5	65,0	Na-acrylat	159	1,15	0,95
6	70,0	Na-acrylat	155	1,46	0,79

- 30 \* Vergleichsbeispiel

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Sprühpolymerisation einer Monomerlösung, enthaltend radikalisch polymerisierbare Monomere, in einer inerten Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der Monomerlösung mindestens 55 Gew.-% beträgt.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der Monomerlösung mindestens 65 Gew.-% beträgt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der Monomerlösung mindestens 70 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 90 bis 300°C beträgt.  
15
5. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das radikalisch polymerisierbare Monomer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure und/oder Methacrylsäure zu mindestens 40% neutralisiert ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das radikalisch polymerisierbare Monomer eine Mischung aus Acrylsäure und  
25 Kaliumacrylat ist..
8. Wasserquellbare Polymere erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F2/10 C08F20/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 348 180 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 27 December 1989 (1989-12-27) page 7, lines 55-60; claims 2-5; examples 1,2 page 10, lines 39-42	1-8
A	WO 96/40427 A (FREEMAN MATTHEW MAX ; FREEMAN CLARENCE S (US); FREEMAN JON JOSEPH (US)) 19 December 1996 (1996-12-19) the whole document	1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2004

Date of mailing of the international search report

21/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007860

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0348180	A	27-12-1989	JP	2138306 A		28-05-1990
			JP	2781208 B2		30-07-1998
			JP	2064106 A		05-03-1990
			JP	2642436 B2		20-08-1997
			EP	0348180 A2		27-12-1989
			KR	9709231 B1		09-06-1997
			US	5059664 A		22-10-1991
WO 9640427	A	19-12-1996	AT	240780 T		15-06-2003
			BR	9609057 A		16-07-2002
			DE	69628330 D1		26-06-2003
			EP	0873185 A1		28-10-1998
			JP	11507094 T		22-06-1999
			WO	9640427 A1		19-12-1996
			AU	6091196 A		30-12-1996
			CN	1191496 A		26-08-1998
			TW	430671 B		21-04-2001
			US	2002193546 A1		19-12-2002
			US	6291605 B1		18-09-2001

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007860

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F2/10 C08F20/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 348 180 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 27. Dezember 1989 (1989-12-27) Seite 7, Zeilen 55-60; Ansprüche 2-5; Beispiele 1,2 Seite 10, Zeilen 39-42	1-8
A	WO 96/40427 A (FREEMAN MATTHEW MAX ; FREEMAN CLARENCE S (US); FREEMAN JON JOSEPH (US)) 19. Dezember 1996 (1996-12-19) das ganze Dokument	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28. September 2004

21/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rouault, Y

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0348180	A 27-12-1989	JP	2138306 A	28-05-1990
		JP	2781208 B2	30-07-1998
		JP	2064106 A	05-03-1990
		JP	2642436 B2	20-08-1997
		EP	0348180 A2	27-12-1989
		KR	9709231 B1	09-06-1997
		US	5059664 A	22-10-1991
WO 9640427	A 19-12-1996	AT	240780 T	15-06-2003
		BR	9609057 A	16-07-2002
		DE	69628330 D1	26-06-2003
		EP	0873185 A1	28-10-1998
		JP	11507094 T	22-06-1999
		WO	9640427 A1	19-12-1996
		AU	6091196 A	30-12-1996
		CN	1191496 A	26-08-1998
		TW	430671 B	21-04-2001
		US	2002193546 A1	19-12-2002
		US	6291605 B1	18-09-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**